19 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

◎ 公 開 特 許 公 報 (A) 平2-212566

®Int. Cl. 5

識別配号

庁内整理番号

❷公開 平成2年(1990)8月23日

C 09 D 11/00 11/02 PSZ PTE 7038-4 J 7038-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全16頁)

Q発明の名称 インクジェット記録方法

②特 願 平1-31599

②出 願 平1(1989)2月10日

@発明者 田 中 賃

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式社

社内

@発明者 坂井 武男

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会

社内

勿出 願 人 富士写真フイルム株式

神奈川県南足柄市中沼210番地

会社

明 加 🛊

- 1. 発明の名称 インクジェット記録方法
- 2、特許請求の範囲

記録液を液滴状に噴射して記録するインクジェット記録方法において、下配一般式(I)で表わされる色素を含むインクジェット用記録液により記録を行なうことを特徴とするインクジェット記録方法。

一般式([)

$$R_1 - N = N$$

$$(R_2)_A$$

式中、R, はイミダゾリル基、ピラゾリル基、 チアゾリル基、ペンゾチアゾリル基、ピリドイソチ リル基、ペンゾイソチアゾリル基、ピリドイソチ アゾリル基、、チエニル基、またはチアジアゾリ ル基を表わし、R。はハロゲン原子、アルキル基、 アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、 シアノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、 アルコキシカルポニルアミノ基、ウレイド基、アルイド基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アミノ基、水酸基を表わし、R。、R。は水素原子、アルキル基、アリール基を表わす。R。とR。は互いに結合して環を形成してもよく、また、R。とR。および/又はR。とR。が結合して環を形成してもよい。nは0または1~3の整数を表わす。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明のインクジェット記録方法に関し、特に 色相を耐光性の優れた画像を形成するインクジェ ット記録方法に関する。

(従来の技術)

インクジェットによる記録は、材料費が安値で あること、高速記録が可能なこと、記録時の騒音 が少ないこと、カラー記録が容易であることなど の特徴を有し、今後の発展が期待されている記録 法である。反面細いノズルよりインクを吐出させ るために、ノズル結りを起しやすく信観性に欠ける欠点を持っている。目結りの原因の一つは、インク溶剤の蒸発によるインク中の固型分の折出によるものである。現在インクジェット用インクとして、水と水混和性有機溶剤を溶媒とする水性インクが主として使用されているが、比較的溶媒の蒸発が早くノズル目結りが発生しやすい。これを解決するために、インク溶剤に高沸点の有機溶剤を使用した油性インクの採用により、インク溶剤の蒸発を少なくする方法が考えられる。

抽性インクに使用する色素は、有機溶剤に対する溶解性が高いこと、色相が優れていること、光や熱に安定であること、人体に対する毒性が低いこと、純度が高く安価に入手できることなどの要件を兼ね傭えている必要がある。これらの要件を満たす色素を選択することは相当な困難を伴なうが、特にマゼンタ色相を示す色素は種類が少なく、良好なマゼンタ色相を見出すことは非常に難しい。

特に色相と耐光性が共に満足のいくマゼンタ色 素は見いだされていなかった。

アルコキン基、アリール基、アリールオキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アルコキシカルボニル基、フリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アミノ基、水酸基を表わし、R,、R,は水素原子、アルキル基、アリール基を表わす。R, とR, および/又はR, とR, が結合して環を形成してもよい。nは0または1~3の複数を表わす。

上記の各基の水素原子はさらに他の置換基で置 換されていてもよい。

以下に一般式(I)について詳しく説明する。 R. で表わされる基は、適当な置換基(例えば シアノ、チオシアノ、ニトロ、フルオロ、クロロ、 プロモ、炭素数 I ~ 6 のアルキル(直鎖、分枝、 環状のいずれであってもよい。また更にアルコキ シ、ハロゲン原子、アリール、ピニル、シアノ、 アルコキシカルポニル、アルキルカルポニルオキ (本発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は前記従来の欠点を解決すること にあり、特に良好な色相および耐光性の優れた画 像を形成するのに適したインクジェット記録法を 得ることにある。

(課題を解決するための手段)

下記一般式(1)で表わされる色素を含むイン クジェット用記録液により記録を行なうことによ り前記の欠点が解決されることが判明し、本発明 を成すに至った。

一般式 (1)

$$R_1 - N = N - \bigcap_{R_2} - N < \frac{R_3}{R_4}$$

式中、R:はイミダゾリル基、ビラゾリル基、 チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、イソチアゾ リル基、ベンブイソチアゾリル基、ピリドイソチ アゾリル基、、チェニル基、またはチアジアゾリ ル基を扱わし、R:はハロゲン原子、アルキル基、

シ、アシルアミノ、スルホンアミド、カルパモイ ル、スルファモイル、アミノ、ヒドロキシ等の置 換基によって運換されてもよい。例えば、メチル、 エチル、イソプロピル、ペンチル、シアノ、メチ ル、シアノエチル、メトキシエチル、クロロエチ ル、アリル、ペンジル等。)、炭素数1~6のア ルコキシ(例えばメトキシ、エトキシ、イソプロ ポキシ、メトキシエトキシ等。)、炭素数1~6 のアシル(例えばホルミル、アセチル、プロピオ ニル、イソブチリル、ベンゾイル等)、炭素数1 ~6のアルキルチオ(例えばメチルチオ、エチル チオ、ペンチルチオ等)、炭素数6~12のアリ ールチオ(例えばフェニルチオ等)、炭素数1~ 6のアルキルスルホニル (例えばメチルスルホニ ル、エチルスルホニル、プチルスルホニル等)、 **炭素数6~12のアリールスルホニル(例えばフ** ェニルスルホニル等)、炭素数1~12のカルパ モイル(例えばメチルカルバモイル、エチルカル パモイル、ブチルカルパモイル、ジメチルカルパ モイル、フェニルカルパモイル等)、炭素数1~

12のスルファモイル(倒えばメチルスルファモ イル、エチルスルファモイル、ブチルスルファモ イル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルフ ァモイル等)、炭素数1~12のアシルアミノ (ホルミルアミノ、アセチルアミノ、プチリルア ミノ、ベンゾイルアミノ等)、炭素数1~12の スルホニルアミノ (メチルスルホニルアミノ、エ チルスルホニルアミノ、プチルスルホニルアミノ、 フェニルスルホニルアミノ等)、炭素数2~6の アルコキシカルボニル (メトキシカルボニル、エ トキシカルポニル、イソプロポキシカルポニル、 ペンチルオキシカルボニル等)、炭素数2~6の アルキルカルポニルオキシ (メチルカルポニルオ キシ、エチルカルポニルオキシ、ペンチルカルボ ニルオキシ等)〕により置換されることができる。 特に好ましい置換基はシアノ、チオシアノ、シア ノメチル、ニトロおよびメチルである。

R. で表わされる基の好ましい具体例は以下の とおりである。

4. 5-ジシアノーイミダゾルー2ーイル

- 1-エチルー4、5-ジシアノーイミダゾルー 2-イル
- 1 シアノメチルー 4 , 5 ジシアノーイミダ ゾルー 2 - イル
- 1 ~ エチルー 3 、 4 ージシアノーピラゾルー 5 ーイル
- 3 シアノメチルー 4 シアノーピラゾルー 5 - イル
- 1 シアノメチル 3 、4 ジシアノーピラゾ ル - 5 - 4 ル
- 1. 3-ジ (シアノメチル) 4 シアノービ ラゾル-5-イル
- 5-ニトローチアゾリルー2-イル
- 6-ニトロベンゾチアゾルー2-イル
- 6-クロローベンゾチアゾルー2-イル
- 6-メトキシーペンゾチアゾルー2ーイル
- 4. 6-ジプロモーベンゾチアゾルー2ーイル
- 6-チオシアノーベングチアゾルー2-イル
- 6-フルオロスルホニルーベンゾチアゾル-2
 - -41
- 6 メチルスルホニルーベングチアゾルー 2 -ィル
- 5、6-および6、7-ジクロローベンゾチア ゾル-2-イル
- 4-シアノーイソチアゾルー5ーイル
- 3 メチルー 4 シアノ イソチアゾルー 5 -イル
- 5 ニトロー 2、1 ベンゾイソチアゾルー 3
- 5 ニトロー 7 ブロモー 2 . l ベンゾイソ チアゾルー 3 - イル
- ピリド (2、3 c) イソチアゾル-3 イル 6 - シアノービリド [2、3 - c) イソチアゾ ル-3 - イル
- 6-ニトローピリド (2、3-c) イソチアゾ ルー3-イル
- 5 メチルー 6 シアノービリド(2.3-c) イソチアゾルー3-イル
- 5 メトキシー 6 シアノーピリド (2, 3 c) イソチアゾルー 1 イル

- 3. 5-ジニトローチエンー2ーイル
- 3, 5ージシアノーチエンー2ーイル
- 3-シアノー5-ニトローチエン-2-イル
- 3ーホルミルー5ーニトローチエンー2ーイル
- 3 カルボキシ·5- ニトローチエンー 2 イル R. によって表わされる特に好ましい慈は1 -
- シアノメチルー3、 4 ージシアノピラゾルー5 ー
- イル:4 -シアノイソチアゾル-5 -イル:3 -
- メチルー4ーシアノーイソチアゾルー5ーイル;
- 場合により5および/または6位でシアノ、ニトロ、メチルおよびメトキシから選択された基によ
- って置換された、ビリド(2.3-c)イソチア
- ゾルー3ーイル;および3および5位でシアノ、 ニトロ、メチルアミノカルポニルから選択された
- 1個以上の基によって置換されかつ場合により4
- 「個以上の母によって直視されかり場合によりす
- 位でメチルまたはメトキシによって置換されたチ
- エニー2ーイルであるが、その中でも最も好まし
- い蒸は3-メチルー4-シアノーイソチアゾルー
- 5ーイルである。
 - R』はハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、

奥素原子)、アルキル基(炭素数1~12。例え ばメチル、エチル、ブチル、イソプロピル、ヒド ロキシメチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチ ル、シアノエチル、トリフルオロメチル、ベンジ ル、シクロヘキシル等)、アルコキシ基(炭素数 1~12.例えばメトキシ、エトキシ、イソプロ ポキシ、メトキシエトキシ、ヒドロキシエトキシ、 アリルオキシ、ベンジルオキシ等)、アリール基 (炭素数6~15.例えばフェニル、4-トリル、 4-メトキシフェニル、4-クロロフェニル、2 ーメトキシフェニル等)、アリールオキシ基(炭 **累数6~15。例えばフェノキシ、4-メチルフ** エノキシ、4ーメトキシフェニル、2-メトキシ フェニル等)、シアノ基、アシルアミノ基(炭素 数1~30.例えばアセチルアミノ、プロピオニ ルアミノ、イソプチリルアミノ、トリフルオロア セチルアミノ、ヘアタフルオロプチリルアミノ、 ヘキサハイドロベンゾイルアミノ、 4 - (t - ア ミル) フェノキシアセチルアミノ、 2 . 4 - ジ (エーアミル) フェノキシアセチルアミノ、4-

(2. 4-ジ(レーアミル)フェノキシ) プチル アミノ、 2- (2, 4-ジ(t-アミル) フェノ キシ] プチルアミノ、4-ピパロイルアミノフェ ノキシアセチルアミノ、シンナモイルアミノ、ク ロトニルアミノ、3-(3-ペンタデシルフェノ キシ) プロピオニルアミノ、ベンゾイルアミノ、 4ートルイルアミノ、4ーピパロイルオキシベン ゾイルアミノ、2-アセチルアミノペンゾイルア ミノ、 4 ーオクチルスルホニルアミノベンゾイル アミノ、3- (2- (2, 4-ジーしーアミルフ ェノキシ) プチリルアミノ) ペンゾイルアミノ、 3-ミリストイルアミノベンゾイルアミノ、2-フランカルボニルアミノ、 2 - テトラヒドロフラ ンカルボニルアミノ、ニコチノイルアミノ、イソ ニコチノイルアミノ、2-チオフェンカルボニル アミノ)、スルホニルアミノ基(炭素数1~20。 例えばメチルスルホニルアミノ、エチルスルホニ ルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、トリフルオ ロメチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニル・ アミノ、 4 - メチルフェニルスルホニルアミノ、

4-ドデシルフェニルスルホニルアミノ、4-メ トキシフェニルスルホニルアミノ、4~オクチル オキシスルホニルアミノ等)、アルコキシカルポ ニルアミノ基(炭素数2~25。例えばメトキシ カルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、 イソプロポキシカルポニルアミノ、オクチルオキ シカルポニルアミノ、メトキシエトキシカルポニ ルアミノ、2-(2、4-ジーしーアミルフェノ ・キシ) エトキシカルポニルアミノ、4-(2.4 - ジー t - アミルフェノキシ) ブトキシカルポニ ルアミノ等)、ウレイド益(炭素数1~10。例 えば3-メチルウレイド、3.3-ジメチルウレ イド、1,3-ジメチルカレイド等)、アルキル チオ基(炭素数1~10。例えばメチルチオ、ブ チルチオ等)、アリールチオ基(炭素数6~15。 例えばフェニルチオ、p-トリルチオ等)、アル コキシカルポニル基(炭素数2~25。例えばメ トキシカルポニル、エトキシカルポニル、ブトキ シカルポニル、オクチルオキシカルポニル、メト キシエトキシカルポニル、2 - (2, 4 - ジー t

~アミルフェノキシ) エトキシカルポニル、4-(2, 4-ジーヒーアミルフェノキシ) ブトキシ カルポニル等)、カルバモイル基(炭素数2~2 5、例えばメチルカルパモイル、ジメチルカルパ モイル、ブチルカルパモイル、オクチルカルパモ イル、メトキシエチルカルパモイル、3- (2. 4-ジーヒーアミルフェノキシ) プロピルカルバ モイル、2-エチルヘキシルカルパモイル、フェ ニルカルバモイル等)、スルファモイル(炭素数 1~25。例えばメチルスルファモイル、ジエチ ルスルファモイル、ブチルスルファモイル、オク チルスルファモイル、メトキシエチルスルファモ イル、3-(2.4-ジ-t-アミルフェノキシ) プロピルスルファモイル、フェニルスルファモイ ル等)、スルホニル基(炭素数1~10。例えば メチルスルホニル、ブチルスルホニル、フェニル スルホニル等)、アシル基(炭素数1~10。例 えばアセチル、トリフルオロアセチル、ブチリル 等)、アミノ基(炭素数0~10。例えばメチル アミノ、ジメチルアミノ、ブチルアミノ等)、水

放蒸を変わす。

これらの中で特に好ましいものはアゾ基のオルト位についた n = 1 の炭素数 2 ~ 2 5 のアシルアミノ基又はメチル基である。

RI、RIは水素原子、アルキル基(炭素数I ~25。例えば、メチル、エチル、プロピル、イ ソプロピル、ブチル、モープチル、オクチル、2 ーエチルヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキ シル、ヒドロキシエチル、シアノエチル、メチル スルホニル、アミノエチル、エチルスルホニルア ミノエチル、フェニルスルホニルアミノエチル、 4-ドデシルフェニルスルホニルアミノエチル、 エトキシカルポニルメチル、エトキシカルポニル エチル、3-(エトキシカルポニル)プロピル、 イソプチルオキシカルポニルエチル、イソアミル オキシカルポニルエチル、2-エチルヘキシルオ キシカルポニルエチル、ステアリルオキシカルボ ニルエチル、2-(2.4-ジ-t-アミルフェ ノキシ) エチルオキシカルポニルエチル、メトキ シエチル、エトキシエチル、アリルオキシエチル、

ベンジル、4-トリフルオロアセチルペンジル、 4-ヘアタフルオロブチリルアミノベンジル、4 - (イソパルミトイルアミノ) ペンジル、4-(ヘキサハイドロペンゾイルアミノ) ベンジル、 4- (2-エチルヘキサノイルアミノ) ベンジル、 2- (4-アセチルアミノフェニル) エチル、2 . - (4ープチリルアミノフェニル) エチル、2-〔4-(2-エチルヘキサノイルアミノ)フェニ ル) エチル、2-(4-(2、4-ジーし~アミ ルフェノキシアセチル)フェニル)エチル、4-メチルスルホニルアミノベンジル、4-ヘキシル スルホニルアミノベンジル、4-ドデシルスルホ ニルアミノベンジル、2-(4-メチルスルファ モイルフェニル) エチル、2- (4- (2-エチ ルヘキシルスルファモイル) フェニル) エチル、 2-{4-{3-(2, 4-ジーにーアミルフェ ノキシ) プロピルスルファモイル) フェノキシ) エチル、フルフリル、テトラヒドロフルフリル等)、 アリール基(炭素数6~25.例えばフェニル、 4-トリル等)を衷わす。

イソプトキシエチル、ヘキシルオキシエチル、ヘ キシルオキシエトキシエチル、2. 4-ジーLー アミルフェノキシエチル、4-(4-1-アミル フェノキシ) ブチル、3- (٤-オクチルフェノ キシ) プロピル、3、5、5-トリメチルヘキシ ル、アセトキシエチル、プロピオニルオキシエキ シ、ピパロイルオキシプロピル、オクタノイルオ キシエチル、ベンソイルオキシエチル、2、4-ジーェーアミルアセトキシエチル、4- (2, 4 - ジーt-アミルフェノキシ) ブチリルオキシエ チル、アリル、クロチル、ゲラニル、シトロネリ ル、ベンジル、2-フェネチル、3-メトキシベ ンジル、4-ブトキシベンジル、4-ドデシルベ ンジル、4-アセチルアミノベンジル、4-ピバ ロイルアミノベンジル、4-(10-ウンデセノ イルアミノ) ペンジル、4-(2、4-ジー।-アミルフェノキシアセチルアミノ) ベンジル、4 - ((- (2 、 4 - ジー t - アミルフェノキシ) ブチリルアミノ) ベンジル、4- (2- (2: 4 ージー।-アミルフェノキシ) ブチリルアミノ)

これらの中で特に好ましいものは炭素数2~3 0の置換もしくは非置換のアルキル基である。

またR。とR。が結合して環を形成するもの

等) また、R: とR: および/又はR: とRi が

も好ましい例として挙げることができる。

以下に本発明に用いられる一般式(!)で表わされる色素の具体例を示す。(化合物例1~40は、一般式(!)の置換基を具体的に示す形で表わす。)本発明はこれらに限定されるものではない。

特開平2-212566(6)

色素地	R,	R:	R a	R 4
1	CH, CH	- NHCCH 3	- CH =	— C, H,
2	•	,,	- C * H *	
3		~ NRCC = H s 0	. — C ₂ H ₇	— C 3 H 7
4	•	— NHCCH , 11 0	- CH = CH = - CH - CH = C (CH =) = CH = CH = CH = CH = CH = CH = C	- C e H s
5	~	•	$\overline{}$	
6	,	,	-(CHz) +0 -CaH11(t)	"
7	•	•	- (CHz) z0-C5H11(t)	•

色素地	R,	R,	R.	R.
8	CH, CN	— MACCH. U O	- (CH ₂) 30 - CH ₃ - C-CH ₂ -C(CH ₃) 3	C H .
9	• •	NHCC3H7- iso 	(CH ₂) ₂ -0-CH ₂ CH == CH ₂	- (CH =) = OCH = CH = CH =
10	,	- NHCCH » (I) O	- (CH*) *0-CH*CH CH*	— C ± H s
11	•	•	- (CH ₂) ₂ OC ₆ H ₁₃	•
12	N S	NHCCP - · 11 · 0	*	
13	C ₂ H ₃ CN	- MHC	~ (CH ₂) *0 (CH ₂) OC & H ₁ *	•

色素Na	R ,	· R .	R⁻₃	R.
14	CH: CN	— MH2O € CH →	— (CH ₅);C-OC:H ₅ N O	C+Hs
15	NCCH, CH.		- (CH ₂) ₂ C-0-C ₆ H ₁ ₃ II O	s
16	CH,COCH,CH, CN	Н	- (CH x) x C - O - CH x - CH - C + H v II I O C x H s	— С _я н _я
17	NCCH, CH, CN	CH 3	•	•
18	CII.S CN	•	(CH _s) ₂ C-0(CH _s) ₂ O (CH _s) ₂ C-0(CH _s) ₂ O (C _s H _{1,1} (t)	,

色素粒	R ₁	R s	R s	R 4
19	C P CN	CH 3	- (CH ₂) ₂ OCCH ₃ U O	— C⊕H v
20	CH. SCM	— NBCCH » U O	- (CH ₃) ₃ -OC-C(CR ₃) ₃ (I O	~ C ± H ₃
21	CH., CN	•	- (CH ₂) ₂ -OC-(CH ₂) ₃ 0 C ₃ H ₁₁ (t)	•
22	•	— NHCC 3 H 7 - i s o () O	- CH = - CH = C - CH = CH = - CH = CH =	•
23	•	- MBC-C,Rs . H O	- CH * CH * - CH - CH * CH * - CH - C CH *	•

色素版	R,	R a	R s	R 4
24	CH - CM	— СН э	CH =	— C = H =
25	•	' "	- CH = CH = - NBC O	•
26	•	-NHCCH & O C & H . 1 (t)	. (t) — CzBs	,
27	*	- NHC (CH*) *0 C*H'' (\$	C;H;;(t) ~	•
28	•	— MRCCH=CH-CBs d	~ C₃B•	C ₃ B ₃

色素地	R i	R g	R.	R ₄
29	CH 3 CN	- NHC-CR-0	C ₃ H _{1,1} (t) -C ₃ H ₃	- C.H.
30	•	- NESO . C , . E	- C a H a	
31	•	- NHC	~	
32	NC N N	- MBCCH - U O	— C•H•	- C • H •
33	•	— NHC-C ₃ 0 ₇ -iso II O	- CH = CH = - CHCH = C (CH =) = I CH =	— С, H.

色素地	R .	R ,	R a	R.
34	NC N	WHCC = R > U	- (CH z) z 0 C SH ; ; (t)	— Сейя
35	NC N N N N N N N N N N N N N N N N N N	•	- C H a-	•
36	NC N . CH = - CH = CH =	— СН,	· — CH2-CHC4H4 I C2Ha	
37	NC N CH 2	— NHSO₃C∘H∘	 C₃ Ħ•,	C, H,

色素No	R i	R.	R :	R a
38	NC N	NHC-C(CH ₂) #	— (CH ₃) ±0C ₄ H, ± -	— C:H,
39	NC CN	— MAC-CH3 0	- CH = CH = - CH = C (CH 3) 3	•
40	CH. S CN	- NHC-C(CH ₉) ₃ II O	· .	н
41	CH 3 CN	CH, CH, CH,		į

本発明に用いる色素はR.-NH.をシアゾ化

一般的な方法により容易に合成できる。

本発明に使用される記録液の液媒体は、適常の 有機溶剤が所望に応じて適宜選択して使用される。 具体的には、たとえば、エタノール、ペンタノー ル、ヘブタノール、オクタノール、シクロヘキサ ノール、ベンジルアルコール、フェニルエチルア ルコール、フェニルプロピルアルコール、ファニルフ リルアルコール、アニスアルコールなどのアルコールなど、アールコールなどのアルコールなどのアルコールなど、アールエチレングリコールモノエチルエーテル、ジェレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジア

ジピン酸ジ (2-メトキシエチル) 、セパシン酸 ジエチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジア チル、マレイン酸ジオクチル、フマル酸ジエチル、 フマル酸ジオクチル、ケイ皮酸3~ヘキセニルな どのエステル類、石油エーテル、石油ペンジル、 テトラリン、デリカン、t-アミルベンゼン、ジ メチルナフタリンなどの炭化水素系溶剤、アセト ニトリル、ホルムアミド、N-N-ジメチルホル ムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 プロピレンカーポネート、N-メチル-2-ピロ リドン、N-エチル-2~ピロリドン、N-ピニ ルー2 - ピロリドン、N. N - ジェチルドデカン アミドなどの極性溶媒があげられる。これらの溶 剤は単独で使用してもよいし、2種以上を混合し て使用してもよい。 海剤としてエステル基を 2 個 含有するものが好ましく、溶剤の沸点は140℃ 以上のものが特に好ましい。

本発明に使用される記録液には他のマゼンタ色 素が所望に応じて適宜添加されてもよい。

本発明の記録液には、種々の添加剤が所望に応

セテート、エチレングリコールモノメチルエーテ ルアセテート、ジエチレングリコールモノエチル アセテート、エチレングリコールジアセテート、 プロピレングリコールジアセテートなどのグリコ ール誘導体、ペンジルメチルケトン、ペンジルア セトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノ ンなどのケトン類、ブチルフェニルエーテル、ベ ンジルエチルエーテル、ヘキシルエーテルなどの エーテル類、酢酸エチル、酢酸アミル、酢酸ベン ジル、酢酸フェニルエチル、酢酸フェノキシエチ ル、フェニル酢酸エチル、プロピオン酸ベンジル、 安息香酸エチル、安息香酸ブチル、ラウリン酸エ チル、ラウリン酸プチル、ミリスチン酸イソプロ ピル、パルミチン酸イソプロピル、リン酸トリエ チル、リン酸トリプチル、フタル酸ジエチル、フ タル酸ジブチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジ プロピル、ジエチルマロン酸ジエチル、コハク酸 ジエチル、コハク酸ジプチル、グルタル酸ジメチ ル、グルタル酸ジエチル、アジピン酸ジエチル、 アジピン酸ジプロピル、アジピン酸ジプチル、ア

じて適宜添加されてもよい。その様な添加剤としては、粘度調整剤、皮面張力調整剤、比抵抗調整剤、皮膜形成剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退 色防止剤などが挙げられる。

退色防止剤として好ましいものの例としては、
2-(2'-ヒドロキシフェニル)ーベンゾトリアゾール類(例えば、5-クロロー2-(4'.
6'-ジーtertーブチルー2'ーヒドロキシ)ベンゾトリアゾール)、ハイドロキノン類およびその誘導体(例えば、2.5-ジーtertーへキシルハイドロキノン、ジブチルエーテル)、その他のフェノール類およびその誘導体(例えば

ヒンダートアミン類(例えば

などが挙げられる。

フルカラー画像を形成するために、本発明のマ ゼンタ色調記録液は、シアン色調およびイエロー 色調記録液と共に用いることができる。また、色

フタロシアニン色素。

一般式([])

MPc +SO: NH-R).

式中、Mは金属原子を表わし、Pcはフタロシアニン費を表わし、Rは窒素原子に隣接する炭素原子が第3級であるアルキル基を表わし、又、nは1~4の整数を表わす。

および/または特願昭62-172431に記載の下記一般式(II)で表わされるシアン色調インドアニリン色素。

一般式(□)

調を整えるためさらにブラック色調記録液と共に 用いることもできる。これら記録液に使用される 色素として、たとえば特願昭61-211525 2などに記録されている色素 (モノアゾ、ポリア ゾ、金属借塩アゾ、ピラゾロンアゾ、アミノピラ ゾールアゾ、スチルベンアゾ、チアゾールアゾ系 の各種アゾ色調、アントロン、アントラキノン誘 **遺体から成るアントラキノン色素、インジゴ、チ** オインジゴ誘導体から成るインジゴイド色素、フ タロシアニン色素、ジフェニルメタン、トリフェ ニルメタン、キサンテン、アクリジン系のカルボ ニウム色素、アジン、オキサジン、チアジン系の キノンイミン色素、ポリメチン、アゾメチン系の メチン色素、ベンゾキノン及びナフトキノン色素、 ナフタルイミド色素、ペリノン色素など)のうち シアン色調、イエロー色調またはブラック色調の ものを使用することができるが、特に好ましいも のは以下の通りである。

シアン色素:特顧昭62-174497に記載の下記一般式(II)で表わされるシアン色調金属

式中、RI、RI、RIは水素原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アリール基、ハロゲン原子、アシルでミノ基、カルバモイル基、スルホンアミド基、スルファモイル基、ウレイド基を表わせ

R. とR. は一緒になって5または6員炭素環 又は5または6員含窒素へテロ環を形成してもよい。

R。は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、 ハロゲン原子を表わす。

Rs、R。はアルキル基を表わす。RsとR。

は一緒になって含窒素へテロ環を形成してもよい。
R: ~R。のアルキルは直鎖、分枝、環状いずれでもよい。またR: ~R。の水素原子、ハロゲン原子以外各々の茲の水素原子はアルキルオキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、水酸基、アシルアミノ基、カルバモイル基、スルホンアミド番、スルファモイル基、シアノ基、スルホニル基、ウレイド基、エステル基、アシル基、アシ

益、アルキルアミノ益、アリールアミノ茲により

置換されてもよい。

4 エロー色素 : 特願昭 6 2 − 1 7 2 4 3 3 に記載の下記一般式 (N) で変わされる色素。 一般式 (N)

式中、RIは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、カルボン酸エステル基又はカルバモイル基を表わし、RIは水素原子、アルキル基又はアリール基を表わし、RIはアリール基を表わす。但し、RI、RI又はRIのいずれにもスルホン酸基を含まないこととする。

ブラック色素: 特願昭 6 2 - 1 7 2 4 3 2 に記載の一般式 (V) で表わされるブラック色調色素。

金属イオンを表わす。

本発明に使用される記録液は、溶媒体成分あるいは各種添加剤が適宜加えられ、所望の物性値に 調合されることによって、種々のインクジェット 記録装置に適用される。

本発明に使用される記録液を静電を利用したインクジェット記録装置に適用する場合は、記録液の比抵抗を $10^{\circ} \sim 10^{\circ} \Omega \cdot \text{cm}$ に調整することが好ましく、 $10^{\circ} \sim 10^{\circ} \Omega \cdot \text{cm}$ が特に好ましい。また記録液の粘度は $1\sim 30$ cpに調整することが好ましく、 $3\sim 20$ cpが特に好ましい(25 で測定)。

インク吸収層を形成する物質として、有機高分子微粒子、無機顕料、熱硬化性樹脂、有機顕料、 有機高分子エマルジョン、水溶性有機高分子、 外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、退色防止剤、 蛍光染料、塗布助剤などが挙げられ、これらを目 的に応じて適宜使用できる。

有機高分子微粒子は、使用する記録液の液媒体 に少なくとも一部溶解されるものであり、ピニル 一般式(V)

式中、21~21はそれぞれ最低1個の5~7 員の芳香環又は複素環を完成するのに必要な複数 個の原子を表わす。

2、は最低1個の5~7員の芳香環又は複素環を表わし、その際この2、はアゾ結合に対する結合個所に隣接する位置において、(i)キレート化座として働く窒素原子を当該核の環内に有するか、さもなければ、(ii)キレート化座として働く窒素原子が直接的に結合している炭素原子を当該核の環内に有する。Cは1つの陰電荷を有する金属キレート化基を表わす。Mは3個の6座配位

樹脂(たとえばポリ塩化ビニル、塩化ビニルー酢 酸ビニル共重合物、塩化ビニルー塩化ビニリデン 共重合物、ポリ酢酸ビニル、エチレン一酢酸ビニ ル共重合物)、スチレン樹脂(たとえばポリスチ レン、スチレンーアクリル酸エステル共重合物、 スチレン、ブタジエン共重合物、スチレンーアクリル 関共重合物)、アクリル樹脂(たとえばポリアク 助共重合物)、アクリル樹脂(たとえばポリアク リル酸エステル、メチルメタクリレート、ブタジ エン共重合物、ポリアクリロニトリル)などが挙 げられる。

有機高分子微粒子は中空粒子、カプセル粒子、2種の有機高分子のコアーシエル粒子であってもよい。有機高分子微粒子の粒径は0.2μ~10 μ特に0.4μ~5μが適当である。有機高分子微粒子中に、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、蛍光染料などを含有させてもよい。

無機競科としてはカオリン、クレー、酸性白土、 タルク、炭酸カルシウム、シリカ、合成ケイ酸ア ルミニウム、合成ケイ酸カルシウム、アルミナホ ワイト、水敵化アルミニウム、珪藻土、ゼオライ ト、硫酸パリウム、酸化亜鉛、チタンホワイト、 リトポンなどが使用できる。熱硬化性樹脂飼料と しては、尿素樹脂微粒子、メラミン樹脂微粒子、 ベンゾグアナミン樹脂微粒子などが使用できる。 有機高分子エマルジョンとしては、ポリ塩化ビニ ル、ポリ塩化ピニリデン、塩化ビニル-酢酸ビニ ル共重合物、ポリスチレン、スチレン-アクリル 放エステル共重合物、ポリアクリル酸エステル、 スチレンーブタジェン共重合物、メチルメタクリ レートーブタジエン共重合物、ポリアクリロニト リル、ポリエチレン、ポリアミド、ポリエステル などが使用できる。水溶性有機高分子としては、 でんぷん、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイ ン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロ ース、カルポキシメチルセルロース、ポリビニル アルコール、ポリアクリル酸ソーダ、エチレン-無水マレイン酸共重合物、スチレン-無水マレイ ン酸共重合物、酢酸ピニルー無水マレイン酸共重 合物、ポリアクリルアミド、ポリスチレンスルホ

カレンダー、スーパーカレンダーなどによって、 インク吸収層変面の平滑化処理を行なっても良い。 また、エンポシングロールによって、インク吸収 層変面に凹凸をつけることもできる。

支持体としては、紙、布、プラスチックフイルム、金属フィルム、金属板、木板、ガラス板などが使用できる。紙は木材パルアを主体とするが、合成パルプ、合成組織、無機繊維を混合しても良い。紙の添加剤として、ロジン、アルキルインテングイマー、タルク、炭酸カルンシウムなどの場合、でクリルアを見られて、サインでは、サインでは、ボリアクリルアはどの使用する。紙を光染料などを目的に応じて使用する。紙に、ボルン・大変は、ボリアルコール、ステレスを行なっても良い。

本発明を以下の実施例にて更に具体的に説明する。

ン酸ソーダ、ポリピニルベンジルトリメチルアン モニウムクロラド、ポリエチレンイミン、ポリエ チレンオキサイド、ポリピニルピロリドンなどが 使用できる。

インク吸収層を形成する物質中に少なくとも 1 種の有機高分子微粒子を含有させることが好ましい。

インク吸収層の塗布層は、インク吸収層の吸収 容量、インク吐出量に応じて、通常1~40g/ d、特に5~15g/dが通している。

通常、水または有機溶剤を分散媒として塗布するが、空気を分散媒として静電塗工を行なうこと も可能である。

堕布材は、エアーナイフコーター、ブレードコーター、ロールコーター、パーコーター、カーテンコーターなどを使用することができる。目的に立て、性能の異なる 2 種以上の堕布液を多層塗布しても良い。堕布後の乾燥温度は、有機高分子欲粒子が粒子形態を保つ範囲で設定することが必要である。堕布乾燥後、マシンカレンダー、グロス

実施例 1

市販未コート原紙(坪量648/㎡)に、スチレンーアクリル酸エステル共産合物の中空微粒子(粒子径0.3~0.4μ)43部(固型分産量比、以下同じ)気相怯無水シリカ(粒子径12mμ)17部、スチレンーブタジエン共業合物ラテックス12部、ポリメチルメタクリレート微粒子(粒子径約8μ)10部よりなる独布液を、固型分量が108/㎡となるようにワイヤーバーを使用して塗布しインクジェット記録用紙-1を調製した。

この記録用紙に、下記成分より作られたインク 液を、ノズル孔径50μのヘッドを設置した静電 加速型インクジェット装置を用いて、ドット本数 8本/mmにてインクジェット記録を行なった。

(インク液A)

 本発明の色素性 6
 信息量部

 フタル数ジェチル
 30重量部

 アジビン数ジイソプロピル
 44重量部

 N. N - ジェチルドデカンアミド
 20重量部

このインク液の比抵抗は3.6×10°Q・cm (25℃)、粘度は7.1cp (25℃)であった。このインク液の吐出性は良好であり、鮮明で速度の高いマゼンタ画像が得られた。

この画像を室内光に3ヶ月放置しておいた後の 遠度低下率は1%以下であった。このインクで印 写した紙を水中に10分間後しても画像のニジミ や流れは認められなかった。

実施例 2

下記の組成からなるインク液B~Eを調製した。 (インク液B)

「本発明の色素№ 8	6 重量部
アジピン酸ジブチル	7 4 -
レベンジルアルコール	20 -

(インク液C)

★発明の色素№21		6	重量部
マレイン酸ジブチル	6	7	•
フタル酸ジェチル	2	2	
N-メチルピロリドン		5	•

ラテックス 2 5 部よりなる堕布液を、固型分量が 1 0 g / d となるようにワイヤーパーを使用して 堕布し、イングジェット記録用紙 — 2 を調製した。

この記録用紙に、下記成分より作られたインク 液を用いて実施例 1 と同様にインクジェット記録 を行なった。

(インク液圧)

★発明の色素Na.2.4		6	度量部
マレイン酸ジプチル	5	4	重量部
フタル酸ジエチル	2	5	重量部
ベンジルアルコール	1	5	重量部

このインク液の比抵抗は3.2×10°Ω・ca (25℃)、粘度は7.4cp(25℃)であっ た。

このインク液の吐出性は良好であり、鮮明で濃度の高いマゼンタ面像が得られた。この画像を 3 ケ月放置しておいた後の濃度低下率は 1 %以下であった。

実施例 4

主として酸化ケイ素酸粒子とポリピニルアルコ

(インク液 D)

本発明の色素に33			6 1	主量部
アジピン酸ジエチル		4	4	•
フタル酸ジエチル	1	3	0	
ジアロピレングリコール	モノ			
1 4 8 7 5 8				

これらの各インク液を実施例-1と同様にインクジェット記録用紙に印写した。インク液B~Dともに良好な吐出性を示し、それぞれ鮮明なマゼンタ菌像が得られた。これらの画像を室内光に3ケ月放置しておいた後の濃度低下率は1%以下であった。これらのインクで印写した紙を水中に10分間没しても画像のニジミや流れは認められなかった。

実施例3

実施例1と同じ原紙に、ポリスチレン微粒子(ダウケミカル製 PLASTIC PIGNENT 7 2 2) 5 0 部 (固型分重量比、以下同じ) 温式法シリカ (平均粒径2. 7 μ) 15 部、ポリメチルメタクリレート微粒子(粒径8 μ) 10 部、ポリ酢酸ビニル

ールからなり、重量比で 7 5 : 2 5 の割合で含有 している塗布層を設けたインクジェット記録用紙 に実施例 1 と同様にして印写した。但し、インク 液は下記組成のもとを用いた。

(インク液ド)

「本発明の色素No.27	6 重量部
フタル酸ジェチル	3 0 "
アジピン酸イソプロピル	44 -
N. Nージエチルドデカンアミド	20 -
このインク液の比低抗は3.7×1	0 ° Ω · cm
(25℃)、粘度は7.2cp(25	て) であっ
た。このインク液の吐出性は良好であ	り、鮮明で
濃度の高いマゼンタ画像が得られた。	この西像を
室内光に3ヶ月放置しておいた後の濃	度低下率は
3%以下であった。	

更施例 5

下記の組成よりなるインク液 C~!を鋼製した。 (インク液 C)

- 油溶性のシアン色素

5 萬量部

(下配に示す)

フタル酸ジェチル 3 0 度量部 アジピン酸ジイソプロピル 4 5 重量部 - N. Nージェチルドデカンアミド 2 0 重量部 (インク液 H)

・油溶性イエロー色素

(下記に示す) 5 重量部フタル酸ジェチル 2 8 重量部アジピン酸ジイソプロピル 4 5 重量部

N,N-ジエチルドデカンアミド 22重量部

(インク液1)

油溶性プラック色素

(下記に示す)6 重量部フタル酸ジエチルアジピン酸ジイソプロピル4 5 重量部

- N. Nージェチルドデカンアミド 17重量部 これらの各インク液を実施例1のインク液と共 に、実施例1で用いたと同じ静電加速型インクジェット装置に設置し、インクジェット記録紙に印 写した。インク液(C)、(H) および実施例1 のインク液を単独で印写した部分は、それぞれ鮮

やかなシアン、イエローおよびマゼンタ画像を形成し、また 2 種のインクが同等に重なった部分は、鮮やかな緑、赤および青の画像を形成した。またこれらの中間色の色再現も満足すべきものであった。インク液(I)を単独で印写した部分は濃度の高いプラック画像を形成し、このインク液と上記のインク液が重なった部分は「黒のしまり」が良好なカラー画像を形成した。

(油溶性シアン色素)

(油溶性イエロー色素)

特許出願人 富士写真フィルム株式会社

手続補正書

特許庁 1. 4.12

平成/年 4月 1991日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成 / 年幣 願第3/399号

2. 発明の名称 インクジェット配録方法

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地名 称(520)富士写真フィルム株式会社 代表者 大 西 實

連絡先 〒106 東京都径区西麻布2丁目26番30号 富士写真フイルム株式会社 東京本社 電話 (406) 2537

方式 (本)

明細書の「発明の詳細な説明」 4. 補正の対象

0 🖷

5. 補正の内容

明細書の「発明の評細な説明」の項の配載を下 配の通り補正する。

1) 第2買/3行目の

「色相を」を

「色相と」

と補正する。

2) 第8頁/3行目の

「チアゾリル」を

「チナソル」

と確正する。

8) 第16頁6~7行目の

「プロピオニルオキシエキシ」を

「プロピオニルオキシエチル」

と補正する。

4) 第17頁17行目の

「〕フエノキシ」を

「) フェニル 」

と補正する。

9) 第39頁8行目の

「ル共重合物、」の後に

「ポリ酢像ピニル、エチレンー酢酸ピニル

を挿入する。

10) 第40頁8行目の

「鱼布層」を

「凿布量」

と補正する。

11) 第46頁4行目の

[& & J &

1601

と補正する。

12) 第47頁を別紙の通り補正する。

と補正する。

8) 第/ 『 頁/ / 行目(下から2行目)の一

攸式(1)を

Γ

$$R_1-N=N R_3$$
 R_4

と補正する。

B) 第30頁の袋の色素低/3のR3の欄の蔵

换茶

「-(CH2)20(CH2)0C8H18 」を

[-(CH2)20(CH2)20C6H18]

と補正する。

1) 第30頁/ 2行目の

「イドロキノン、ジプチル」を

「イドロキノンジプチル」

と補正する。

8) 第36頁3行目の

[ZI~ZI]&

別紙

フタル酸ジエチル 30重量部

アジピン酸ジイソプロピル 4 5 重量部 、

LN,N-ジエテルドデカンアミド 20重量部

〔インク放H〕

- 抽締性イエロー色素

(下配に示す) り塩量部

フタル微ジエチル 25重量部

アジピン酸ジイソプロピル

- N,Nージエチルドデカンアミド 2.2 重量部

〔インク液〔〕

- 油磨性プラック色素

(下配に示す) 4 重量部

フタル酸ジエチル 3 2 重量部

アジピン酸ジイソブロピル

- N.Nージエチルドデカンアミド ノフ重量部

とれらの各インク液を実施例1のインク液と共 に、実施例!で用いたと同じ静電加速型インクジ

エット装置に設置し、インタジェット配録紙に印 写した。インク液(G)、(H)および実施例/

のインク液を単独で印写した部分は、それぞれ鮮